

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-76624

(43) 公開日 平成10年(1998) 3月24日

(51) Int.Cl. ⁸	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B 4 1 C	1/10		B 4 1 C	1/10
B 4 1 N	1/14		B 4 1 N	1/14

審査請求 未請求 請求項の数 4 F D (全 23 頁)

(21) 出願番号 特願平8-252367

(22) 出願日 平成 8 年(1996) 9 月 3 日

(71) 出願人 000005201

富士写真フイルム株式会社

神奈川県南足柄市中沼210番地

(72) 発明者 加藤 栄一

静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写

真フイルム株式会社内

(74) 代理人 弁理士 石井 陽一 (外 1 名)

(54) 【発明の名称】 インクジェット式製版印刷版の作成方法

(57) 【要約】

【課題】 鮮明な画像の印刷物が得られ、かつ耐刷性に優れたインクジェット式製版印刷版の作成方法を提供する。

【解決手段】 平板印刷用原版の画像受理層上に、常温で固体のインク組成物を熱溶融し、熱溶融状態で液滴をノズルから射出して画像形成を行うホットメルト型インクジェット方式で画像を形成した後、この画像受理層の非画像部を化学反応処理により不感脂化処理して親水性表面の平板印刷版とするインクジェット式製版印刷版の作成方法であって、前記画像受理層は耐水性支持体上にあって、化学反応処理での分解により、 $-CO_2H$ 基、 $-SO_3H$ 基および PO_3H_2 基のうちの少なくとも 1 つの基を作成する官能基を少なくとも 1 種含有し、かつ少なくとも一部分が架橋されている樹脂 (A) を含有するインクジェット式製版印刷版の作成方法とした。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 平板印刷用原版の画像受理層上に、常温で固体のインク組成物を熱溶融し、この熱溶融状態でインクの液滴をノズルから射出して画像形成を行うホットメルト型インクジェット方式で画像を形成した後、この画像受理層の非画像部を化学反応処理により不感脂化处理して親水性表面の平板印刷版とするインクジェット式製版印刷版の作成方法であって、前記画像受理層は耐水性支持体上にあって、化学反応処理での分解により、 $-CO_2H$ 基、 $-SO_3H$ 基および PO_3H_2 基のうちの少なくとも1つの基を生成する官能基を少なくとも1種含有し、かつ少なくとも一部分が架橋されている樹脂(A)を含有するインクジェット式製版印刷版の作成方法。

【請求項2】 上記樹脂(A)が、分解により $-CO_2H$ 基、 $-SO_3H$ 基および PO_3H_2 基のうちの少なくとも1つの基を作成する官能基を少なくとも1種含有する共重合成分を含有し、かつ分解により該基を生成した時に、水に対して難溶または不溶となるように予め架橋されている樹脂である請求項1のインクジェット式製版印刷版の作成方法。

【請求項3】 前記支持体の画像受理層に隣接する側の表面の平滑性がベック平滑度で300(秒/10cc)以上である請求項1または2のインクジェット式製版印刷版の作成方法。

【請求項4】 前記インク組成物が、少なくとも50～150℃の融点を有するワックスと樹脂と色材とを含有し、80℃以上に加熱することによって熱溶融液体となり、この熱溶融液体の粘度が1～20cpsである請求項1～3のインクジェット式製版印刷版の作成方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、インクジェット記録方式を用いた平板印刷版の作成方法に関し、さらに詳細には、製版画質および印刷画質が良好なホットメルト型インクジェット式製版印刷版の作成方法に関する。

【0002】

【従来の技術】最近の事務機器の発達とOA化の進展に伴い、軽印刷分野において、耐水性支持体上に親水性表面の画像受理層を有する直描型平板印刷原版に種々の方法で製版、即ち画像形成を行い印刷版を作成するオフセット平板印刷方式が普及している。

【0003】従来の直描型平板印刷用版材は、耐水化处理を施した紙、プラスチックフィルムなどからなる支持体上に、無機顔料、水溶性樹脂および耐水化剤等を含む画像受容層(ないし画像受理層)を設けたものであり、このような直描型平板印刷用原版上に親油性インキを用いて、タイプライターまたは手書きによって親油性画像を形成するか、あるいは熱転写プリンターでインクリボンから画像を熱溶融転写するか、あるいは液体インクを

用いたインクジェットプリンターで親油性画像を形成することで印刷版とする方法が知られている。

【0004】しかし、このような方法で作成された印刷版は、画像部の機械的強度が充分でなく、印刷すると容易に画像部の欠落を生じてしまう。

【0005】また、インクジェットプリンターを用いた製版において、液体インクを用いる場合に生じる版材上での液体中の画像形成剤の拡散や吸収の問題をなくし画像のにじみを軽減する方法として、疎水性の固体インクを、熱溶融で液体にして用いるホットメルト型インクジェット方法(ソリッドジェット方法とも称する)が特開昭64-27953号に開示されている。ここで用いられる印刷用原版の画像受理層表面は親水性のものである。

【0006】しかし、この方法においても、実際に印刷版を形成して印刷して見ると画像部の滲みが見られ、また印刷枚数もせいぜい数百枚程度が限度であり不充分であった。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、鮮明な画像の印刷物を多数枚印刷可能とするホットメルト型インクジェット式製版印刷版の作成方法を提供することである。

【0008】

【課題を解決するための手段】上記目的は、下記

(1)～(4)の本発明により達成される。

(1) 平板印刷用原版の画像受理層上に、常温で固体のインク組成物を熱溶融し、この熱溶融状態でインクの液滴をノズルから射出して画像形成を行うホットメルト型インクジェット方式で画像を形成した後、この画像受理層の非画像部を化学反応処理により不感脂化处理して親水性表面の平板印刷版とするインクジェット式製版印刷版の作成方法であって、前記画像受理層は耐水性支持体上にあって、化学反応処理での分解により、 $-CO_2H$ 基、 $-SO_3H$ 基および PO_3H_2 基のうちの少なくとも1つの基を生成する官能基を少なくとも1種含有し、かつ少なくとも一部分が架橋されている樹脂(A)を含有するインクジェット式製版印刷版の作成方法。

(2) 上記樹脂(A)が、分解により $-CO_2H$ 基、 $-SO_3H$ 基および PO_3H_2 基のうちの少なくとも1つの基を作成する官能基を少なくとも1種含有する共重合成分を含有し、かつ分解により該基を生成した時に、水に対して難溶または不溶となるように予め架橋されている樹脂である上記(1)のインクジェット式製版印刷版の作成方法。

(3) 前記支持体の画像受理層に隣接する側の表面の平滑性がベック平滑度で300(秒/10cc)以上である上記(1)または(2)のインクジェット式製版印刷版の作成方法。

(4) 前記インク組成物が、少なくとも50～150℃

の融点を有するワックスと樹脂と色材とを含有し、80℃以上に加熱することによって熱溶解液体となり、この熱溶解液体の粘度が1~20cpsである上記(1)~(3)のインクジェット式製版印刷版の作成方法。

【0009】

【作用】本発明では、化学反応処理、特に不感脂化処理工程での分解により、 $-\text{CO}_2\text{H}$ 基、 $-\text{SO}_3\text{H}$ 基および PO_3H_2 基のうちの少なくとも1つの基を生成する官能基を少なくとも1種含有し、かつ少なくとも一部分が架橋されている樹脂(A)を含有する画像受理層を耐水性支持体上に有する平板印刷用原版の、該画像受理層上にホットメルト型インクジェット方式で疎水性のインク画像を形成し、その後非画像部を親水化するので、親水性の画像受理層にホットメルト型インクジェット方式で疎水性のインクで画像を形成する場合と比較して、原版の製版画像、印刷画像とも画質が格段に向上し、加えて耐刷性も優れたものとなる。

【0010】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施の形態について詳細に説明する。

【0011】本発明の方法によるインクジェット式製版印刷版は、耐水性支持体上にあって、化学反応処理での分解により、 $-\text{CO}_2\text{H}$ 基、 $-\text{SO}_3\text{H}$ 基および PO_3H_2 基のうちの少なくとも1つの基を生成する官能基を少なくとも1種含有し、かつ少なくとも一部分が架橋されている樹脂(A)を含有する画像受理層を有する耐水性表面の画像受理層上に、常温で固体のインク組成物を熱溶解し、熱溶解状態で液滴をノズルから射出して画像形成を行うホットメルト型インクジェット方式で画像を形成した後、この画像受理層の非画像部を化学反応処理により不感脂化処理して印刷時に平板印刷可能な親水性表面となる平板印刷版とすることを特徴とし、形成された画像層は、接着ないし密着する画像受理層との親和性が十分に保持され、画像層の欠落等を生じ難い強固な画像部となる。

【0012】この画像受理層には、樹脂(A)中に含まれ、カルボシキル基、スルホ基、 $-\text{P}(=\text{O})(\text{OH})_2$ 基のうちの少なくとも1つの基を生成する官能基を有する重合体成分(a)を含有する。この重合体成分(a)において、1つの官能基から化学反応により生成される親水性基は1個でも2個でも良い。

【0013】まず、化学反応により少なくとも1つのカルボシキル基を生成する官能基について説明する。

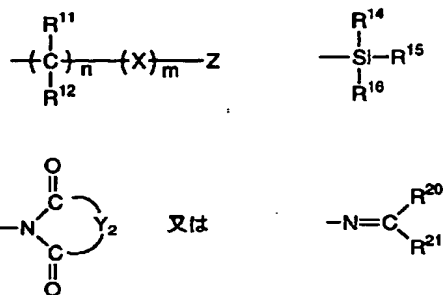
【0014】本発明の好ましい態様によれば、カルボシキル基生成官能基としては、例えば、下記の式(1)で示される官能基が挙げられる。

【0015】 $-\text{COO}-\text{L}^1$ (1)

式(1)において、 L^1 は下記の基を表す。

【0016】

【化1】



【0017】ここで R^{11} および R^{12} は互いに同じでも異なっても良く、水素原子または炭化水素基を表し、Xは芳香族基を表し、Zは水素原子、ハロゲン原子、トリハロメチル基、アルキル基、シアノ基、 $-\text{NO}_2$ 基、 $-\text{SO}_2\text{Z}^1$ (Z^1 は炭化水素基を示す)基、 $-\text{COOZ}^2$ (Z^2 は炭化水素基を示す)基、 $-\text{OZ}^3$ (Z^3 は炭化水素基を示す)または $-\text{COZ}^4$ (Z^4 は炭化水素基を示す)基を表し、n、mはそれぞれ0、1または2を表す。ただし、nとmが共に0の場合、Zは水素原子ではない。

【0018】 R^{14} 、 R^{15} および R^{16} ならびに R^{20} および R^{21} は互いに同じでも異なっても良く、炭化水素基または $-\text{OZ}^5$ (Z^5 は炭化水素基を示す)基を表す。 Y^2 は環状イミド基を形成する有機残基を表す。 R^{20} 、 R^{21} は同じでも異なっても良く、炭化水素基を表す。

【0019】以下さらに詳しく説明する。

【0020】上記 R^{11} および R^{12} は互いに同じでも異なっても良く、好ましくは水素原子、または置換されてもよい炭素数1~12の直鎖状または分岐状アルキル基(例えばメチル基、エチル基、プロピル基、クロロメチル基、ジクロロメチル基、トリクロロメチル基、トリフルオロメチル基、ブチル基、ヘキシル基、オクチル基、デシル基、ヒドロキシエチル基、3-クロロプロピル基等)を表し、Xは好ましくは置換されても良いフェニル基、またはナフチル基(例えばフェニル基、メチルフェニル基、クロロフェニル基、ジメチルフェニル基、クロロメチルフェニル基、ナフチル基等)を表し、Zは好ましくは水素原子、ハロゲン原子(例えば塩素原子、フッ素原子等)、トリハロメチル基(例えばトリクロロメチル基、トリフルオロメチル基等)、炭素数1~12の置換されても良い直鎖状または分岐状アルキル基(例えばメチル基、クロロメチル基、ジクロロメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ヘキシル基、テトラフルオロエチル基、オクチル基、シアノエチル基、クロロエチル基等)、 $-\text{CN}$ 基、 $-\text{NO}_2$ 基、 $-\text{SO}_2\text{Z}^1$ (Z^1 は脂肪族基(例えば炭素数1~12の置換されても良いアルキル基：具体的にはメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、クロロエチル基、ペンチル基、オクチル基等、炭素数7~12の置換されても良いアラキル基：具体的にはベンジル基、フェネチル基、クロ

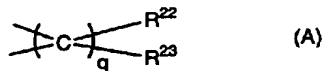
ロベンジル基、メトキシベンジル基、クロロフェニル基、メチルフェニル基等)または芳香族基(例えば置換基を含有しても良いフェニル基、ナフチル基:具体的には、フェニル基、クロロフェニル基、ジクロロフェニル基、メチルフェニル基、メトキシフェニル基、アセチルフェニル基、アセトアミドフェニル基、メトキシカルボニルフェニル基、ナフチル基等)を表す)基、 $-\text{COOZ}^2$ (Z^2 は上記 Z^1 と同義である)基、 $-\text{OZ}^3$ (Z^3 は上記 Z^1 と同義である)基または $-\text{COZ}^4$ (Z^4 は上記 Z^1 と同義である)基を表す。 n , m は各々0、1または2を表す。但し n および m が共に0の場合、 Z は水素原子ではない。

【0021】 R^{14} 、 R^{15} および R^{16} ならびに R^{20} および R^{21} は互いに同じでも異なっても良く、好ましくは、炭素数1~18の置換されても良い脂肪族基〔脂肪族基はアルキル基、アルケニル基、アラルキル基または脂環式基を示し、置換基としては例えばハロゲン原子、 $-\text{CN}$ 基、 $-\text{OH}$ 基、 $-\text{OZ}^6$ (Z^6 はアルキル基、アラルキル基、脂環式基、アリール基を示す)基等が挙げられる〕、炭素数6~18の置換されても良い芳香族基(例えばフェニル基、トリル基、クロロフェニル基、メトキシフェニル基、アセトアミドフェニル基、ナフチル基等)または $-\text{OZ}^5$ (Z^5 は置換されても良い炭素数7~12のアラルキル基、炭素数5~18の置換されても良い脂環式基、炭素数6~18の置換されても良いアリール基を示す)基を表す。

【0022】 Y^2 はイミド基を形成する有機残基を表し、好ましくは、式(A)または式(B)で示される有機残基を表す。

【0023】

【化2】

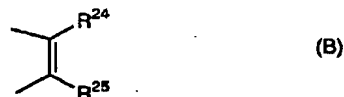


【0024】式(A)中、 R^{22} および R^{23} は各々同じでも異なっても良く、各々水素原子、ハロゲン原子(例えば塩素原子、臭素原子等)、炭素数1~18の置換されても良いアルキル基〔例えばメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ヘキシル基、オクチル基、デシル基、ドデシル基、ヘキサデシル基、オクタデシル基、2-クロロエチル基、2-メトキシエチル基、2-シアノエチル基、3-クロロプロピル基、2-(メタン

スルホニル)エチル基、2-(エトキシオキシ)エチル基等〕、炭素数7~12の置換されても良いアラルキル基(例えばベンジル基、フェニル基、3-フェニルプロピル基、メチルベンジル基、ジメチルベンジル基、メトキシベンジル基、クロロベンジル基、ブromoベンジル基等)、炭素数3~18の置換されても良いアルケニル基(例えばアリル基、3-メチル-2-プロペニル基、2-ヘキセニル基、4-プロピル-2-ペンテニル基、12-オクタデセニル基等)、 $-\text{SZ}^8$ (Z^8 は前記 R^{22} または R^{23} のアルキル基、アラルキル基、アルケニル基と同一の内容を表す置換基、または置換されても良いアリール基(例えばフェニル基、トリル基、クロロフェニル基、ブromoフェニル基、メトキシフェニル基、エトキシフェニル基、エトキシカルボニルフェニル基等)を表す)基または $-\text{NHZ}^9$ (Z^9 は前記 Z^8 と同一内容を表す)基を表す。また、 R^{22} と R^{23} で環を形成する残基を表しても良い〔例えば5または6員環の単環(例えばシクロペンチル環、シクロヘキシル環)、または5もしくは6員環を含むビスシクロ環(例えばビスシクロヘプタン環、ビスシクロヘプテン環、ビスシクロオクタン環、ビスシクロオクテン環等)、さらにはこれらの環は置換されても良く、置換基としては R^{22} 、 R^{23} で前記した内容と同一のものを含む〕。 q は2または3の整数を表す。

【0025】

【化3】



【0026】式(B)中、 R^{24} 、 R^{25} は同一でも異なっても良く、前記 R^{22} 、 R^{23} と同一の内容を表す。さらには、 R^{24} と R^{25} は連続して芳香族環を形成する有機残基を表しても良い(例えばベンゼン環、ナフタレン環等)。

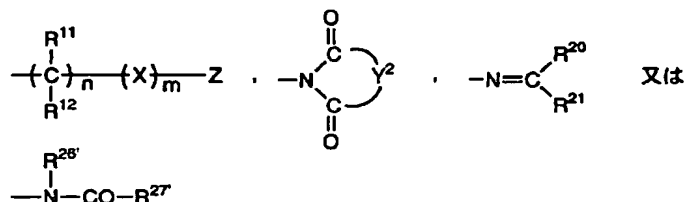
【0027】また、化学反応により少なくとも1つのスルホ基を生成する官能基としては、例えば下記式(II)で表される官能基が挙げられる。

【0028】 $-\text{SO}_2-\text{O}-\text{L}^2$ (II)

式(II)中、 L^2 は下記の基を表す。

【0029】

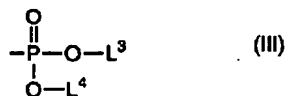
【化4】



【0030】ここで、 R^{11} 、 R^{12} 、 X 、 Z 、 n 、 m 、 Y

2 、 R^{20} および R^{21} はそれぞれ前記と同一の内容を表

【化5】


$$\begin{aligned}
 & -W_1- : -CO- , -SO_2- , \text{---}\overset{\text{O}}{\underset{|}{\text{P}}}\text{---} , \\
 & -W_2- : -CO- , -SO_2- \\
 & Q^1 : -C_nH_{2n+1} (n: 1 \sim 8 \text{ の整数}) , \text{---}\text{C}_6\text{H}_4\text{---} (T^1)_r , \text{---CH}_2\text{---C}_6\text{H}_4\text{---} (T^1)_r \\
 & T^1, T^2 : -H , -C_nH_{2n+1} , -OC_nH_{2n+1} , -CN , -NO_2 , \\
 & \quad -Cl , -Br , -COOC_nH_{2n+1} , -NHCO-C_nH_{2n+1} , \\
 & \quad -CO-C_nH_{2n+1} \\
 & r : 1 \sim 5 \text{ の整数} \\
 & Q^2 : -C_nH_{2n+1} , -CH_2C_6H_5 , -C_6H_5 \\
 & Q^3 : -C_mH_{2m+1} (m: 1 \sim 4 \text{ の整数}) , -CH_2C_6H_5 \\
 & Q^4 : -H , -CH_3 , -OCH_3
 \end{aligned}$$

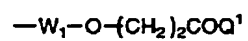
【化6】

【化7】

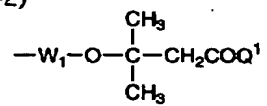
(6)

特開平10-76624

(a-1)



(a-2)



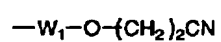
(a-3)



(a-4)



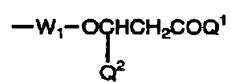
(a-5)



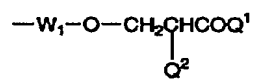
(a-6)



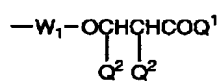
(a-7)



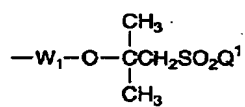
(a-8)



(a-9)



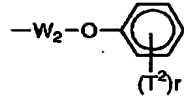
(a-10)



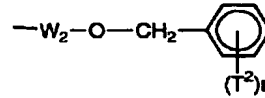
【0037】

【化8】

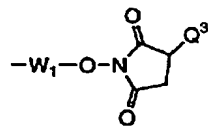
(a-11)



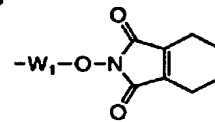
(a-12)



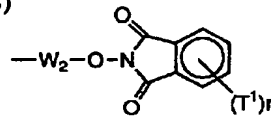
(a-13)



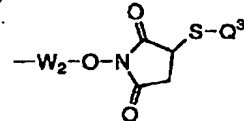
(a-14)



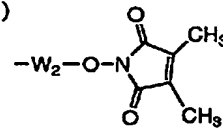
(a-15)



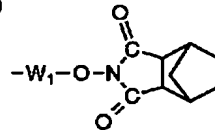
(a-16)



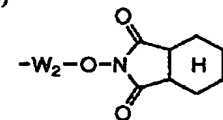
(a-17)



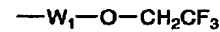
(a-18)



(a-19)



(a-20)



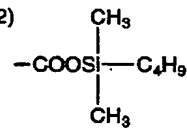
【0038】

(a-21)

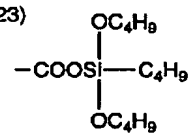


【化9】

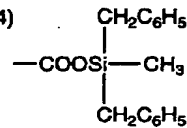
(a-22)



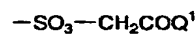
(a-23)



(a-24)



(a-25)



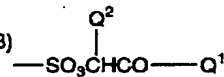
(a-26)



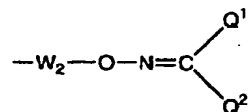
(a-27)



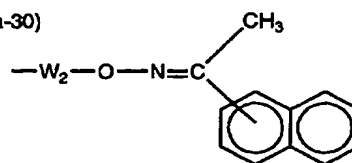
(a-28)



(a-29)



(a-30)



【0039】本発明において用いることのできる、前記したような $-CO_2H$ 基、 $-SO_3H$ 基、 $-P(=O)(OH)_2$ 基を化学反応で発現する官能基は、これらの親水性基を保護した官能基であり、これら保護基の当該

親水性基への化学結合による導入の方法は、従来公知の方法によって容易に行うことができる。

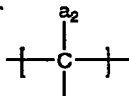
【0040】例えば、J.F.W.McOmie「Protective groups in Organic Chemistry」(Plenum Press, 1973年

【0042】重合体中に、本発明に必要な官能基を任意

【化10】

【0049】

【化12】



【0050】部と-W部を直接連結させても良い。

【0051】これらの本発明の共重合成分(a)とともに、共重合し得る他の共重合成分としては、それらに相当する単量体としてその例を挙げれば、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、酢酸アリル、プロピオン酸アリルの如き脂肪族カルボン酸ビニルあるいはアリルエステル類、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、イタコン酸、マレイン酸、フマル酸等の如き不飽和カルボン酸およびこれらの不飽和カルボン酸のエステル類またはアミド類、スチレン、ビニルトルエン、 α -メチルスチレンの如きスチレン誘導体、 α -オレフィン類、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、N-ビニルピロリドンの如きビニル基置換のヘテロ環化合物等が挙げられる。

【0052】本発明の樹脂(A)は、さらにインクジェット式製版印刷用原版の画像受層中において、少なくともその一部が架橋されていることを特徴とする。

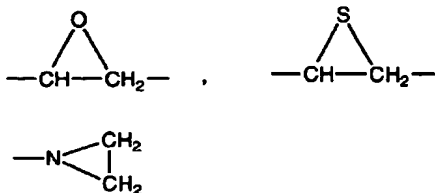
【0053】この樹脂(A)に含有される前記式(I)~(III)で示される官能基が、分解により前記親水性基を作成したときに、酸性およびアルカリ性の水溶液に対して、この樹脂は難溶もしくは不溶性の樹脂となる。

【0054】本発明においては、前記の親水性基生成官能基と共に熱および/または光で硬化反応を起こす架橋性官能基を含有する樹脂を用いて、その後の原版製造工程において架橋構造が形成されることが好ましい。

【0055】この架橋性官能基は、分子間で化学反応を生じ化学結合を形成し得るものであればいずれのものでも良い。すなわち、縮合反応、付加反応等による分子間の結合あるいは重合反応による架橋等を熱および/または光によって生じさせる反応様式を利用することができる。具体的には、解離性の水素原子を有する官能基(例えば-COOH基、-PO₃H₂基、-OH基、-SH基、-NHR¹基(R¹は、水素原子またはメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基等の炭素数1~4のアルキル基を表す))と

【0056】

【化13】



【0057】イソシアナート基〔保護されたイソシアナート基(ブロック化イソシアナート)を含む〕、チオイソシアナート基、環状ジカルボン酸無水物の含有基との

群から各々選ばれた官能基の組み合わせを少なくとも1組含有する場合、あるいは-CONHCH₂OR²(C R²は水素原子またはメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ヘキシル基等の炭素数1~6のアルキル基を表す)、Si(OR³)₁(R³)_k(R³はR¹と同じ炭素数1~4のアルキル基を表す。但し(1+k=3)、1は2または3、kは0または1を表す)または重合性二重結合基等が挙げられる。

【0058】さらには、例えば遠藤剛、「熱硬化性高分子の精密化(C.M.C(株)、1986年刊)、原崎勇次、「最新バインダー技術便覧」第II-1章(総合技術センター、1985年刊)、大津隆行「アクリル樹脂の合成・設計と新用途開発」(中部経営開発センター出版部、1985年刊)、大森英三「機能性アクリル系樹脂」(テクノシステム1985年刊)乾英夫、永松元太郎、「感光性高分子」(講談社、1977年刊)角田隆弘、「新・感光性樹脂」(印刷学会出版部、1981年刊)、G.E.Green and, B. P. Star R, J. Macro. Sci. Revs Macro. Chem, C21 (2), 187~273 (1981~82), C.G. Roffey, 「Photopolymerization of Surface Coatings」(A.Wiley Interscience Pub. 1982年刊)等の総説に引例された官能基・化合物等を用いることができる。

【0059】これらの架橋性官能基は、親水性基生成官能基と共に、一つの共重合成分中に含有されていても良いし、親水性基生成官能基を含有する共重合成分とは別個の共重合成分中に含有されていても良い。

【0060】これらの架橋性官能基を含有する共重合成分に相当する単量体の具体的なものとしては、例えば前記式(IV)と共重合し得る該官能基を含有するビニル系化合物であればいずれでも良い。

【0061】例えば高分子学会編「高分子データ・ハンドブック〔基礎編〕培風館(1986刊)等に記載されている。具体的にはアクリル酸、 α および/または β 置換アクリル酸(例えば α -アセトキシ体、 α -アセトキシメチル体、 α -(2-アミノメチル体、 α -クロロ体、 α -ブロモ体、 α -フロロ体、 α -トリブチルシリル体、 α -シアノ体、 β -クロロ体、 β -ブロモ体、 α -クロロ- β -メトキシ体、 α 、 β -ジクロロ体等)、メタクリル酸、イタコン酸、イタコン酸半エステル酸、イタコン酸半アミド類、クロトン酸、2-アルケニルカルボン酸類(例えば2-ベンテン酸、2-メチル-2-ヘキセン酸、2-オクテン酸、4-メチル-2-ヘキセン酸、4-エチル-2-オクテン酸等)、マレイン酸、マレイン酸半エステル類、マレイン酸半アミド類、ビニルベンゼンカルボン酸、ビニルベンゼンスルホン酸、ビニルスルホン酸、ビニルホスホ酸、ジカルボン酸類のビニル基またはアリル基の半エステル誘導体、およびこれらのカルボン酸またはスルホン酸のエステル誘導体、アミド誘導体の置換基中に該架橋性官能基を含有する化合物等が挙げられる。

【0062】本発明の樹脂における「架橋性官能基を含有する共重合体成分」の割合は、該樹脂中好ましくは15～80wt%である。より好ましくは20～50wt%である。

【0063】また、本発明の画像受理層における樹脂(A)の架橋を十分にし、膜強度をより向上させるために架橋剤を添加することが好ましい。ここで、架橋剤には一般的に架橋剤として用いられる化合物を挙げることができる。具体的には、山下普三、金子東助編「架橋剤ハンドブック」大成社刊(1981年)、高分子学会編「高分子データハンドブック、基礎編」培風館(1986年)等に記載されている化合物を用いることができる。

【0064】例えば、有機過酸化物、有機シラン系化合物(例えば、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリブトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルトリエトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリエトキシシラン等のシランカップリング剤等)、ポリイソシアナート系化合物(例えば、トリイレンジイソシアナート、ジフェニルメタンジイソシアナート、トリフェニルメタントリイソシアナート、ポリメチレンポリフェニルイソシアナート、ヘキサメチレンジイソシアナート、イソホロンジイソシアナート、高分子ポリイソシアナート等)、ポリオール系化合物(例えば、1,4-ブタジオール、ポリオキシプロピレングリコール、ポリオキシエチレングリコール、1,1,1-トリメチロールプロパン等)、ポリアミン系化合物(例えば、エチレンジアミン、 γ -ヒドロキシプロピル化エチレンジアミン、フェニレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、N-アミノエチルピペラジン、変性脂肪族ポリアミン類等)、チタネートカップリング系化合物(例えばテトラブトキシチタネート、テトラクロロエポキシチタネート、イソプロピルトリスチアロイルチタネート等)、アルミニウムカップリング系化合物(例えばアルミニウムブチレート、アルミニウムアセチルアセテート、アルミニウムオキシドオクテート(アルミニウムトリス(アセチルアセテート))等)、ポリエポキシ基含有化合物およびエポキシ樹脂(例えば、垣内弘編著「新エポキシ樹脂」昭晃堂(1985年刊)、橋本邦之編著「エポキシ樹脂」日刊工業新聞社(1969年刊)等に記載された化合物類)、メラミン樹脂(例えば、三輪一郎、松永英夫編著「ユリアメラミン樹脂」日刊工業新聞社(1969年刊)等に記載された化合物類)、ポリ(メタ)クリレート系化合物(例えば、大河原信、三枝武夫、東村敏延編著「オリゴマー」講談社(1976年刊)、大森英三「機能性アクリル系樹脂」テクノシステム(1985年刊)等に記載された化合物類)が挙げられる。これらの架橋剤の添加量は樹脂の架橋性官能基を含有する共重合体成分に対し、0.1～50mol%、より好ましくは0.5～10mol%程度が好ましい。

【0065】本発明では、画像受理層中での架橋反応を促進させるために、必要に応じて反応促進剤を添加してもよい。

【0066】架橋反応が官能基間の化学結合を形成する反応様式の場合には、例えば有機酸類(酢酸、プロピオン酸、酪酸、ベンゼンスルホン酸、p-トルエンスルホン酸等)、フェノール類(フェノール、クロロフェノール、ニトロフェノール、シアノフェノール、プロモフェノール、ナフトール、ジクロロフェノール等)、有機金属化合物(アセチルアセトナートジルコニウム塩、アセチルアセトンジルコニウム塩、アセチルアセトコバルト塩、ジラウリン酸ジブトキシスズ等)、ジチオカルバミン酸化合物(ジエチルジチオカルバミン酸塩等)、チノウラムジスルフィド化合物(テトラメチルチノウラムジスルフィド等)、カルボン酸無水物(無水フタル酸、無水マレイン酸、無水コハク酸、ブチルコハク酸無水物、3,3',4,4'-テトラカルボン酸ベンゾフェノンジ無水物、トリメリット酸無水物等)等が挙げられる。架橋反応が重合性反応様式の場合には、重合開始剤(過酸化物、アゾビス系化合物等)が挙げられる。これらの反応促進剤の添加量は前記架橋剤の0.05～30mol%、より好ましくは0.1～20mol%程度が好ましい。

【0067】本発明に供される画像受理層は、上述の樹脂(A)および架橋を促進する他の化合物と共に無機顔料を含有することが好ましい。

【0068】本発明に供される無機顔料としては、例えば、酸化チタン、カオリン、雲母類、タルク、ケイソウ土、クレー、炭酸カルシウム、炭酸バリウム、硫酸カルシウム、硫酸バリウム、炭酸マグネシウム、水酸化マグネシウム、酸化亜鉛、酸化マグネシウム、酸化ジルコニウム、シリカ、アルミナ等が挙げられる。

【0069】これらの無機顔料粒子は、通常その平均粒子径が0.05～5 μ mであることが好ましく、さらには、0.1～3 μ mが好ましい。

【0070】画像受理層における全組成物量100重量部に対して、無機顔料の好ましい使用割合は、50wt%～90wt%であり、より好ましくは70wt%～85wt%である。各画像受理層中の顔料と樹脂の割合は、一般に顔料100重量部に対して、樹脂が10～50重量部の割合であり、好ましくは、13～30重量部の割合である。

【0071】この範囲において、画像受理層の膜強度がより一層向上し、印刷時における膜強度の保持が十分になされると共に、顔料粒子の存在により、膜表面に適度な凹凸が、膜中に適切な空隙がそれぞれ保持されることで、この画像受理層上に形成されたインク画像部が、十分な密着面積の向上とアンカー効果により、画像部が画像受理層と十分に密着し、印刷枚数が多くなっても画像の欠損を生じることなく十分な耐刷性を得ることができ

る。なお、この画像受理層の空孔率は通常3～50vol %、好ましくは10～40vol %程度のものが好ましい。

【0072】さらには、表面の凹凸性と、膜中の空隙によって、印刷時の印刷版としての水の保持が十分に成され、高い親水性の維持が可能となり、印刷物の地汚れが抑制される。

【0073】画像受理層の表面の平滑度は、ベック平滑度で30～400（秒/10cc）が好ましく、より好ましくは45～300（秒/10cc）である。また、画像受理層の膜の空隙は、5～50vol %が好ましく、より好ましくは15～40vol %である。

【0074】本発明の画像受理層において、樹脂（A）は、画像受理層組成物を塗布した後、光および/または熱硬化されることが好ましい。熱硬化を行なうためには、例えば、乾燥条件を従来の受理層作製時の乾燥条件より厳しくする。例えば、乾燥条件を高温度および/または長時間とするか、あるいは塗布溶剤の乾燥後、更に加熱処理することが好ましい。例えば60℃～150℃で5～120分間処理する。上述の反応促進剤を併用すると、より穏やかな条件で処理することができる。

【0075】また、樹脂中の特定の官能基を光硬化してもよく、光照射で硬化する方法としては、化学的活性光線で光照射する工程を入れるようにすればよい。化学的活性光線としては、可視光線、紫外線、遠紫外線、電子線、X線、 γ 線、 α 線などいずれでもよいが、好ましくは紫外線、より好ましくは波長310nmから波長500nmの範囲の光線である。

【0076】一般には低圧、高圧あるいは超高圧の水銀ランプ、ハロゲンランプなどが用いられる。光照射の処理は通常5cm～50cmの距離から10秒～10分間の照射で充分に行なうことができる。

【0077】本発明における画像受理層の厚さは、原版1m²当りの画像受理組成物の塗布量（乾燥後）で示して3～30g程度とすることが好ましい。

【0078】本発明の画像受理層は耐水性支持体上に設けられる。耐水性支持体としては、耐水化処理を施した紙、プラスチックフィルムあるいは金属箔をラミネートした紙またはプラスチックフィルム等を用いることができる。

【0079】本発明に供せられる支持体は、画像受理層に隣接する側の表面の平滑性が、ベック平滑度で300（秒/10cc）以上、好ましくは900～3000（秒/10cc）に調整されていることが好ましく、より好ましくは1000～3000（秒/10cc）であることが好ましい。

【0080】このように規制された耐水性支持体の高平滑な表面とは、画像受理層が直接塗布される面のことをいい、例えば支持体上に後述するアンダー層、オーバーコート層を設ける場合には、そのアンダー層、オーバー

コート層の表面のことをいう。

【0081】これにより支持体の表面の凹凸を受けることなく上記のように表面状態が調整された画像受理層が十分に保持され、より一層の画質向上が可能となる。

【0082】上記平滑度の範囲に設定する方法としては、種々従来公知の方法を用いることができる。具体的には、基体表面を樹脂により、溶融接着する方法、高平滑の熱ローラーによるカレンダー強化法等の方法により、支持体の表面のベック平滑度を調整する方法等を挙げることができる。

【0083】上記樹脂を溶融接着する方法として、本発明においては、好ましくは押出ラミネート法によって被覆されることが好ましい。この押出ラミネート法によって被覆することにより、所望の平滑度に調整した支持体を作ることができる。押出ラミネート法とは樹脂を溶融し、これをフィルムにしてから直ちに原紙に圧着後、冷却してラミネートする方法であり、種々の装置が知られている。

【0084】このようにしてラミネートされる樹脂層の厚さは製造安定性の点から10 μ m以上である。好ましくは10 μ m～30 μ mである。

【0085】ここで、上記樹脂としては、ポリエチレン系樹脂、ポリプロピレン系樹脂、アクリル系樹脂、メタクリル系樹脂、エポキシ系樹脂、およびそれらの共重合体を挙げることができる。また、これらの樹脂を2種以上使用することもできる。このなかでも、好ましくはポリエチレン系樹脂である。ポリエチレン系樹脂の中でも、低密度ポリエチレンと高密度ポリエチレンの混合物が特に好ましい。これにより、被覆膜均一性があり、耐熱性に優れるようになる。さらに、この混合物を用いることにより、樹脂層に後述するような導電性物質を添加した場合、より導電性が優れるようになる。

【0086】上記の低密度ポリエチレンとしては、密度0.915～0.930g/cc、メルトインデックス；1.0～30g/10分のものが好ましく、高密度ポリエチレンとしては密度；0.940～0.970g/cc、メルトインデックス；1.0～30g/10分のものが好ましい。ブレンド比率としては、低密度ポリエチレン10～90wt%、高密度ポリエチレン90～10wt%が好ましい。

【0087】また、基体として原紙を用いる場合には原紙と上記樹脂層との接着力を向上させるため、予め原紙上にエチレン-酢酸ビニル共重合体、エチレン-アクリル酸エステル共重合体、エチレン-メタクリル酸エステル共重合体、エチレン-アクリル酸共重合体、エチレン-メタクリル酸共重合体、エチレン-アクリロニトリル-アクリル酸共重合体、エチレン-アクリロニトリル-メタクリル酸共重合体などのポリエチレン誘導体を塗布したり、原紙の表面をコロナ放電処理しておくことが好ましい。別法として、特開昭49-24126号、同5

2-36176号、同52-121683号、同53-2612号、同54-111331号および特公昭51-25337号の各公報に記載されている表面処理を原紙に施すこともできる。

【0088】他の方法として挙げられるカレンダー強化方法は、例えば後述の紙等の基体もしくは基体上にアンダー層を形成した支持体にカレンダー処理することにより達成される。ここでカレンダー処理条件は、基体やアンダー層の組成によって適宜コントロールされるもので、金属製ロール、樹脂ロール、コットンロール等のロールの種類および組合せ、カレンダーロールの段数、ロールニップ圧、ロール表面温度等の条件を適宜選定することができる。

【0089】また、本発明では上記のように支持体と画像受理層との間に耐水性および層間接着性を向上する目的でアンダー層を、また画像受理層とは反対の支持体面にカール防止を目的としてバックコート層（裏面層）を設けることができるが、バックコート層は、その平滑度が150～700（秒/10cc）の範囲であることが好ましい。

【0090】これにより、印刷版を、オフセット印刷機に給版する場合に、ズレやスベリを生じることなく正確に印刷機にセットされる。

【0091】このような支持体のアンダー層とバックコート層の平滑度をそれぞれに調整する場合には、例えばアンダー層形成後に一旦カレンダー処理を行ない、バックコート層形成後再度カレンダー処理をするというように、カレンダー処理の工程を複数回実施したり、また、後述するようなアンダー層およびバックコート層の例えば顔料の割合・粒度等の組成上の調整とカレンダー処理条件の調整との組合せにより平滑度をコントロールすることが望ましい。

【0092】本発明の原版に供せられる基体としては例えば木材パルプ紙、合成パルプ紙、木材パルプと合成パルプの混抄紙、不織布、プラスチックフィルム、布、金属シート、これらの複合シート状物等の基体をそのまま用いることができる。また、本発明で特定する平滑度を得るために、および耐水性、その他特性を調整するために、上記基体上に後述のアンダー層やバックコート層に使用される疎水性樹脂、水分散性または水溶性樹脂や顔料等からなる塗料が含浸処理されていてもよい。

【0093】本発明においては、平版印刷用原版に要求される例えば記録特性、耐水性、耐久性等の印刷適性を満たすとともに、前記のように所望の平滑度に調整すべく前記基体上にアンダー層およびバックコート層を設けた支持体を用いることが好ましい。このようなアンダー層およびバックコート層は、樹脂、顔料等を含む塗液を支持体上に塗布・乾燥したり、ラミネートすることにより形成される。ここで使用される樹脂としては、各種の樹脂が適宜選択して用いられる。具体的には、疎水

性樹脂としては、例えばアクリル系樹脂、塩化ビニル系樹脂、スチレン系樹脂、スチレン-ブタジエン系樹脂、スチレン-アクリル系樹脂、ウレタン系樹脂、塩化ビニリデン系樹脂、酢酸ビニル系樹脂等が挙げられ、親水性樹脂としては例えばポリビニルアルコール系樹脂、セルロース誘導体、でんぷんおよびその誘導体、ポリアクリルアミド系樹脂、スチレン無水マレイン酸系共重合体等が挙げられる。

【0094】また、顔料としてはクレー、カオリン、タルク、ケイソウ土、炭酸カルシウム、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、酸化チタン、雲母類等が挙げられる。これら顔料は所望の平滑度を達成するために、その粒度を適宜選択して用いることが好ましく、例えばアンダー層においては比較的高度の平滑性が要求されることから、小粒径のものや大粒子をカットして具体的には8 μm 以下、好ましくは0.5～5 μm 程度の粒度の顔料が好ましく用いられる。また、バックコート層においてはアンダー層と比べて低めの平滑度が要求されることから、粒度の大きめのもの、具体的には0.5～10 μm 程度の粒度の顔料が好ましく用いられる。なお、上記のような顔料は樹脂100重量部に対して、アンダー層においては80～150重量部、バックコート層においては80～200重量部の割合で使用されるのが好ましい。なお、アンダー層およびバックコート層は優れた耐水性を得るために、例えばメラミン系樹脂、ポリアミドエポキシロヒドリン系樹脂等の耐水化剤を含有することが効果的である。なお、上記の粒径は走査型電子顕微鏡（SEM）写真により測定することができる。また、粒子が球状でないときは投影面積を円に換算して求めた直径である。

【0095】本発明の平版印刷用原版を作るには一般に、支持体の一方の面に、必要であればアンダー層成分を含む溶液を塗布乾燥してアンダー層を形成し、さらに必要であれば他方の面にバックコート層成分を含む溶液を塗布乾燥してバックコート層を形成した後、画像受理層成分を含む塗布液を塗布乾燥して画像受理層を形成すればよい。なお、画像受理層、アンダー層、バックコート層の塗布量は、それぞれ1～30g/m²、特に6～20g/m²が適当である。

【0096】さらに好ましくは、アンダー層もしくはバックコート層を設けた耐水性支持体の膜厚としては、90～130 μm の範囲、好ましくは100～120 μm の範囲である。

【0097】次にホットメルト型インクジェット方式（あるいはソリッドジェット方式）に供される常温で固体のインク組成物である固体インクについて説明する。

【0098】本発明に供される固体インクは、前述のように、温度35℃以下では固体であり、温度80℃～150℃に加熱されると熱溶解液体となるものであり、かつ熱溶解時の粘度が1cps～20cps、好ましくは

2cps~15cpsの範囲にあるもので、従来公知のものを用いることができる。

【0099】具体的には、本発明の熱溶融性インクは、常温で固体であり、50℃~150℃の融点を有するワックスと、樹脂と、色材と、接着性改質剤とを少なくとも含有し、好ましくは50℃~150℃の融点を有するワックスを30~90wt%と、樹脂を5~70wt%と、色材としての染料もしくは顔料を0.1~10wt%と、接着性改質剤を2~40wt%とを、インク成分として含有する。

【0100】ビヒクルの一成分として用いられる融点50℃~150℃のワックス、いわゆる常温固体ワックスは、融点以上の加熱溶融状態において、少なくともインクジェットプリンタのインク吐出温度において熱的に安定なものを用いる。

【0101】前記ワックスとしては、例えば、石油ワックス、望ましくはパラフィンワックスまたはマイクロクリスタリンワックスや、植物系ワックス、望ましくはキャンデリラワックス、カルナウバワックス、ライスワックス、またはホホバ固体ロウや、動物系ワックス、望ましくはミツロウ、ラノリンまたは鯨ロウや、鉱物系ワックス、望ましくはモンタンワックスや、合成炭化水素、望ましくはフィッシュアトロプッシュワックスまたはポリエチレンワックスや、水素化ワックス、望ましくは硬化ヒマシ油または硬化ヒマシ油誘導体や、変性ワックス、望ましくはモンタンワックス誘導体、パラフィンワックス誘導体、マイクロクリスタリンワックス誘導体またはポリエチレンワックス誘導体や、高級脂肪酸、望ましくはベヘン酸、ステアリン酸、パルミチン酸、ミリスチン酸、またはラウリン酸や、高級アルコール、望ましくはステアリルアルコール、またはべヘニルアルコールや、ヒドロキシステアリン酸、望ましくは12-ヒドロキシステアリン酸または12-ヒドロキシステアリン酸誘導体や、ケトン、望ましくはステアロンまたはラウロンや、脂肪酸アミド、望ましくはラウリン酸アミド、ステアリン酸アミド、オレイン酸アミド、エルカ酸アミド、リシノール酸アミド、12-ヒドロキシステアリン酸アミド、特殊脂肪酸アミドまたはN-置換脂肪酸アミドや、アミン、望ましくはドデシルアミン、テトラデシルアミンまたはオクタデシルアミンや、エステル、望ましくはステアリン酸メチル、ステアリン酸オクタデシル、グリセリン脂肪酸エステル、ソルビタン脂肪酸エステル、プロピレングリコール脂肪酸エステル、エチレングリコール脂肪酸エステル、またはポリオキシエチレン脂肪酸エステルや、重合ワックス、望ましくは α -オレフィン無水マレイン酸共重合体ワックス；等の従来公知のワックスのいずれかを特に限定することなく用いることができる。これらのワックスは、単独で用いてもよいし、2種以上を混合して用いてもよく、インク全体に対して30~90wt%の範囲で含有されることが望まし

い。

【0102】ワックスとともにビヒクルの一成分として用いられる樹脂は、印刷用紙への接着性の付与や、インクの粘度制御、さらにはワックスの結晶性の妨げ、といった働きのほかに、インクに透明性を付与するといった働きもする。

【0103】前記樹脂としては、油性樹脂が望ましい。油性樹脂としては、例えば、オレフィン系樹脂、望ましくはポリエチレン樹脂、ポリプロピレン樹脂またはポリイソブチレン樹脂や、ビニル系樹脂、望ましくはエチレン-酢酸ビニル共重合樹脂、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合樹脂または酢酸ビニル樹脂またはエチレン-塩化ビニル-酢酸ビニル樹脂や、アクリル系樹脂、望ましくはメタクリル酸エステル樹脂、ポリアクリル酸エステル樹脂、エチレン-エチルアクリレート共重合樹脂またはエチレン-メタクリル酸共重合樹脂や、フェノール樹脂や、ポリウレタン樹脂や、ポリアミド樹脂や、ポリエステル樹脂や、ケトン樹脂や、アルキド樹脂や、ロジン系樹脂や、水素添加ロジン樹脂や、石油樹脂や、水素添加石油樹脂や、マレイン酸樹脂や、ブチラール樹脂や、テルペン樹脂や、水素添加テルペン樹脂や、クロマン-インデン樹脂；等が挙げられる。また、これらの樹脂（高分子材料）は、単独で用いてもよいし、2種以上を混合して用いてもよく、インク全体に対して5~70wt%の範囲で含有されることが望ましい。

【0104】また色材としては、従来から油性インク組成物に用いられている染料および顔料であればどれでも使用可能である。

【0105】顔料としては、無機顔料、有機顔料を問わず、印刷の技術分野で一般に用いられているものを使用することができる。具体的には、例えば、カーボンブラック、カドミウムレッド、モリブデンレッド、クロムイエロー、カドミウムイエロー、チタンイエロー、酸化クロム、ビリジアン、チタンコバルトグリーン、ウルトラマリンブルー、プルシアンブルー、コバルトブルー、アゾ系顔料、フタロシアニン系顔料、キナクリドン系顔料、イソインドリノン系顔料、ジオキサジン系顔料、スレン系顔料、ペリレン系顔料、ペリノン系顔料、チオインジゴ系顔料、キノフタロン系顔料、金属錯体顔料、等の従来公知の顔料を特に限定することなく用いることができる。

【0106】染料としては、アゾ染料、金属錯塩染料、ナフトール染料、アントラキノン染料、インジゴ染料、カーボニウム染料、キノンイミン染料、キサンテン染料、シアニン染料、キノリン染料、ニトロ染料、ニトロソ染料、ベンゾキノン染料、ナフトキノン染料、フタロシアニン染料、金属フタロシアニン染料、等の油性染料が好ましい。

【0107】これらの顔料および染料は、単独で用いてもよいし、適宜組み合わせ使用することも可能である。

が、インク全体に対して0.1~10wt%の範囲で含有されることが望ましい。

【0108】また、用いられる接着性改質剤は、インク全体としての粘度、融点、融解エネルギーを大きく変化させることなく、固形状態の熱溶融性インクに可塑性や粘着性を効果的に付与し、記録シートに対する定着性および記録ドット同士の定着性を飛躍的に向上させる働きをする。接着性改質剤としては、例えばポリオレフィン類もしくはその誘導体（例えばポリオレフィン系ポリオール等）等が挙げられ、これらをインク全体に対して2~40wt%の範囲で含有させることが望ましい。

【0109】以上のほか、本発明のインクには、分散剤、防錆剤等の各種添加剤を含有させてもよい。本発明のインクは、上記の材料を加熱状態で混合することにより得られる。各インクの融点は、用いる構成成分の種類、およびそれらを混合して用いる場合はその混合比率をかえることにより種々の値に設定することができる。また、インクの融点は一般的な融点測定装置、あるいはDSC、DTA等の熱分析装置等を用いることにより測定することができる。

【0110】次に、前記した平版印刷用原版（以下「マスター」とも称する）上に画像を形成する方法を説明する。このような方法を実施する装置系としては例えば図1に示すものがある。

【0111】図1に示す装置系は、固体インクを使用するソリッドジェット方式によるインクジェット記録装置1を有するものである。

【0112】図1に示すように、まず、マスター2に形成すべき画像（図形や文章）のパターン情報を、コンピュータ3のような情報供給源から、パス4のような伝達手段を通し、ソリッドジェット方式によるインクジェット記録装置1に供給する。記録装置1のインクジェット記録用ヘッド部10では、固体インクを融かしてインクタンク内に貯え、記録装置1内にマスター2が通過すると、前記情報に従い、インクの微小な液滴をマスター2に吹き付ける。これにより、マスター2に前記パターンでインクが付着する。

【0113】付着した画像形成剤は、自然に凝固する。こうしてマスター2に画像を形成し終え、製版マスター（製版印刷原版）を得る。

【0114】図1の装置系におけるようなインクジェット記録装置の構成例を図2~図4に示す。図2~図4では図1と共通する部材は共通の符号を用いて示している。

【0115】図2はこのようなインクジェット記録装置の要部を示す概略構成図である。図2のインクジェット記録装置は、固体インクを加熱して溶融し、液化したインクをノズルから噴射するヘッド部10を有し、ヘッド部10を支承するキャリッジ30、キャリッジ30が摺動するためのガイド40およびプラテン50を有し、そ

してマスター2を備える。

【0116】上記構成により、上位装置からの印字信号に従って、キャリッジ30に支承されたヘッド部10がガイド40に沿って左右に摺動するとともに、液化したインクをノズルからマスター2に噴射し、印字が行なわれる。

【0117】図3は、上記インクジェット記録装置におけるヘッド部10の概略構成図である。図3に示すように、ヘッド部10は、大きく分けてインクジェットヘッド11およびインクタンク20により構成されている。そして、固体インク25を加熱溶融する手段21を有し、このようなものには例えば発熱抵抗体を使用したものがあり、ここでは発熱抵抗体を使用した例で説明する。ヘッド部10のインクタンク20内には、発熱抵抗体21により溶融されたインク22が収納されており、インクタンク20にはタンクキャップ23が取り付けられている。さらに、ヘッド部10は、インクジェットヘッド11にインクタンク20内の溶融インク22を供給するインク供給路24を有する。

【0118】オペレータ等により固体インク25がインクタンク20に供給されると、固体インク25は、インクタンク20を包むように設けられた発熱抵抗体21により加熱され溶融し、インク供給路24を通してインクジェットヘッド11に供給される。

【0119】図4は、上記インクジェットヘッド11を説明するための概略構成図である。図4に示すように、上記インクジェットヘッド11は、ノズル12、圧力室13、圧力室13内のインクを加圧する圧電素子14、共通インク室15、インク供給口15a、そして溶融インク22を加熱、保温する発熱抵抗体21aおよび電極21bにより構成されている。共通インク室15より圧力室13に供給された溶融インク22は、圧力室13にて発熱抵抗体21aによりインク噴射に最適な温度に保温される一方、圧電素子14の駆動によりノズル12から噴射される。そして、噴射された溶融インク22は、マスター2に付着した後、マスター2内に浸透し凝固することにより定着が完了する。

【0120】なお、上記のインクジェットヘッド11は、圧電素子のような電気機械変換素子を用いた例にて説明したが、その他の加圧手段、例えばワイヤ式加圧機構等によるものでも同等の効果が得られる。また、加熱手段は発熱抵抗体の他、セラミックヒータ等の加熱手段を用いることもできる。インクタンク20内における溶融インク22の温度は、圧力室13内における噴射直前のインクの温度ほど高くなくてもよい。このため、インクタンク20の外側に設けた発熱抵抗体21と、圧力室13の外側に設けた発熱抵抗体21aとを個別に加熱して、インクジェット記録装置内の温度上昇を抑えてもよい。

【0121】一方、インクタンク20とインクジェット

ヘッド11を、同等の温度に加熱する場合、加熱方法は、インクタンク20およびインクジェットヘッド11を、上記のような発熱抵抗体21、21aにより個別に加熱してもよいが、インクタンク20とインクジェットヘッド11を、ニクロム線等を内蔵した加熱機構で、一筐体に覆う方法を採用してもよい。

【0122】インクジェット記録装置のヘッドの加熱温度は80℃～150℃、好ましくは90℃～130℃の範囲に設定される。

【0123】記録用ヘッドとしては、固体インクを用いる技術を駆使でき、かつ高い解像度を持つものを用いるのが望ましい。

【0124】例えば、固体のインクを図2のインクジェット記録装置のインクタンク20に供給し、ヘッド加熱温度120℃、圧電素子駆動電圧70V、噴射時のインク粘度20cpsにて製版すると、40μmのノズルから60μmのインク粒子を噴射し、600dpiの解像度で鮮明な画像形成を行なうことができる。

【0125】以上のようにして、平板印刷用原版上に、ソリッドジェット方式で画像を形成して得られた製版マスターを不感脂化処理液で表面処理して非画像部を不感脂化して印刷版が作成される。不感脂化処理するためには、処理液による反応の他に化学的光学活線による脱保護反応を用いても良く、またこれらを併用しても良い。すなわち、不感脂化処理により架橋された樹脂(A)中には、 $-CO_2H$ 基、 $-SO_3H$ 基および PO_3H_2 基の官能基が分解し、水に対して難溶または不溶となる。

【0126】処理液は通常所定のpHに調整された水溶液を用いる。pHの調整には、公知のpH調整剤を用いることができる。適用されるpH域は酸性～中性～アルカリ性のいずれでも良いが、処理液の防錆性を勘案すると、pH8以上のアルカリ性領域が好ましい。アルカリ性処理液とする化合物としては、従来公知の無機化合物または有機化合物のいずれでも良く、例えば、炭酸塩、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、ケイ酸カリウム、ケイ酸ナトリウム、有機アミン化合物等を単独または混合して用いることができる。

【0127】さらには、親水性反応を迅速化するために併用できる化合物として、パーソン(Pearson)の求核定数 n [R. G. Pearson & H. Sobel, J. Amer. Chem. Soc., 90, 319 (1968)] が5.5以上の値を有する置換基を含有し、かつ蒸留水100重量部中に1重量部以上溶解する求核性化合物が挙げられる。

【0128】具体的な化合物としては、例えばヒドラジン、ヒドロキシルアミン、亜硫酸塩(アンモニウム塩、ナトリウム塩、カリウム塩、亜鉛塩等)チオ硫酸鉛等が挙げられ、また、分子内にヒドロキシル塩、カルボキシ塩、スルホ基、ホスホ基、アミノ基から選ばれた少なくとも1つの極性基を含有するメルカプト化合物、ヒドラジド化合物、スルフィン酸化合物、第1級アミン化

合物、第2級アミン化合物等が挙げられる。

【0129】例えばメルカプト化合物として、2-メルカプトエタノール、2-メルカプトエチルアミン、N-メチル-2-メルカプトエチルアミン、N-(2-ヒドロキシエチル)-2-メルカプトエチルアミン、チオグリコール酸、チオリンゴ酸、チオサリチル酸、メルカプトベンゼンカルボン酸、2-メルカプトエンスルホン酸、2-メルカプトエチルホスホン酸、メルカプトベンゼンスルホン酸、2-メルカプトプロピオニルアミノ酢酸、2-メルカプト-1-アミノ酢酸、1-メルカプトプロピオニルアミノ酢酸、1,2-ジメルカプトプロピオニルアミノ酢酸、2,3-ジヒドロキシプロピルメルカプタン、2-メチル-2-メルカプト-1-アミノ酢酸等を、スルフィン酸化合物として、2-ヒドロキシエチルスルフィン酸、3-ヒドロキシプロパンスルフィン酸、4-ヒドロキシブタンスルフィン酸、カルボキシベンゼンスルフィン酸、ジカルボキシベンゼンスルフィン酸等を、ヒドラジド化合物として、2-ヒドラジノエタノールスルホン酸、4-ヒドラジノブタンスルホン酸、ヒドラジノベンゼンスルホン酸、ヒドラジノ安息香酸、ヒドラジノベンゼンカルボン酸等を、第1級または第2級アミン化合物として、例えばN-(2-ヒドロキシエチル)アミン、N,N-ジ(2-ヒドロキシエチル)アミン、N,N-ジ(2-ヒドロキシエチル)エチレンジアミン、トリ(2-ヒドロキシエチル)エチレンジアミン、N-(2,3-ジヒドロキシプロピル)アミン、N,N-ジ(2,3-ジヒドロキシプロピル)アミン、2-アミノプロピオン酸、アミノ安息香酸、アミノピリジン、アミノベンゼンカルボン酸、2-ヒドロキシエチルモルホリン、2-カルボキシエチルモルホリン、3-カルボキシピペラジン等を挙げることができる。

【0130】これら処理液中の求核性化合物の存在量は好ましくは0.05～10モル/リットル、より好ましくは0.1～5モル/リットルである。また、処理液のpHは8以上が好ましい。

【0131】処理液は、上記した求核性化合物およびpH調整剤以外に、他の化合物を含有しても良い。このように、水に可溶性の有機溶媒としては、例えば、アルコール類(メタノール、エタノール、プロパノール、プロパギルアルコール、ベンジルアルコール、フェネチルアルコール等)、ケトン類(アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、アセトフェノン等)、エーテル類(ジオキサン、トリオキサン、テトラヒドロフラン、エチレングリコールジメチルエーテル、プロピレングリコールジエチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、テトラヒドロピラン等)、アミド類(ジメチルホルムアミド、ピロリドン、N-メチルピロリドン、ジメチルアセトアミド等)、エステル類(酢酸メチル、酢酸エチル、ギ酸エチル、スルホラン、テトラメチル尿素等)

【化14】



【0145】上記プリンターは図2～図4の構成に準じ

るものであり、上記の黒色固体インクは融点100℃程度のワックスを含有しており、120℃程度の温度で加熱して溶融したインクの粘度は20cps程度であった。また、中間転写体ドラムの材質は陽極酸化処理したアルミニウムであり、そのベック平滑度は3000秒/10cc以上である。中間転写部の温度は50℃とした。

【0146】このようにして得られた製版物の複写画像の画質を以下のようにして評価した。結果を表1に示す。

【0147】3) 製版画質

得られた製版物の複写画像を光学顕微鏡により、200倍の倍率で観察して評価した。表中には◎、○、△、×、××で表示する。

【0148】

不感脂化処理液(E-1)

PS版処理剤(DP-4富士写真フイルム(株)製)

143g

N,N-ジメチルエタノールアミン

80g

を蒸留水で希釈し、全量を1リットルにしたもの(pH12.3)

この印刷版を浸し水としてPS版用浸し水(SG-23東京インキ(株)製)を蒸留水で130倍に希釈した水溶液(pH7.0)を用い、印刷機としてオリバー94型((株)桜井製作所製)を用い、印刷紙として中性紙を使用して、各種平板印刷用色インキで印刷した。

【0150】但し、サンプルNo. 3は、画像受層表面は予め親水性の印刷原版であり、製版後、不感脂化処理することなく、そのまま印刷を行なった。

【0151】これらの印刷物の印刷画像を以下のようにして評価し、さらに耐刷性を以下のようにして評価した。結果を表1に示す。

【0152】4) 印刷画像

印刷10枚目の印刷物の印刷画像(地カブリ、平網部の均一性、画像部のベタ均一性)を20倍のルーペを用いて目視評価した。表中には◎、○、△、×、××で表示

◎ 複写画像に全く問題がなく、細線や細文字も非常に良好

○ 複写画像に問題がなく、細線や細文字も良好

△ 細線や明朝体の細文字に微かに欠落があったり、細線や細文字に微かに滲みが発生し、やや不良

× 細線や細文字に少々欠落があったり、細線や細文字に少々滲みが発生し、不良

×× 細線や明朝体の細文字に欠落があったり、細線や細文字に滲みが発生し、極めて不良

次に、上記のように製版した後、下記内容の不感脂化処理液(E-1)中に、温度35℃で20秒間浸漬した後、十分に水洗し、平板印刷版を作成した。

【0149】

する。

【0153】

◎ 複写画像に全く問題がなく、細線や細文字も非常に良好

○ 複写画像に問題がなく、細線や細文字も良好

△ 細線や明朝体の細文字に微かに欠落があったり、細線や細文字に微かに滲みが発生し、やや不良

× 細線や明朝体の細文字に少々欠落があったり、細線や細文字に少々滲みが発生し、不良

×× 細線や明朝体の細文字に欠落があったり、細線や細文字に滲みが発生し、極めて不良

5) 耐刷性

印刷物の地汚れもしくは画像の欠落が目視で判別できるまでの印刷枚数を調べた。

【0154】

【表1】

表 1

サンプル No.	原 版 特 性			製版画質	印刷画像	印刷性 (印刷枚数)
	画像受理層 水接触角 (度)	平滑度 (秒/10cc)	支持体 平滑度 (秒/10cc)			
1 (本発明)	98	205	500	○	○	3000
2 (本発明)	98	200	1800	◎	◎	3000
3 (比較例)	5	200	1800	××	××	50

細線・細文字の再現性良好

非常に良好。

細線・細文字がシャープに再現

細線・細文字の滲みが著しい

【0155】表1の結果について考察する。

【0156】サンプルNo. 1～3の画像受理層表面の平滑性は、ベック平滑度でほぼ同値とし、また、各原版の濡れ性は、サンプルNo. 1、2では、水との接触角が高く、極めて疎水性の表面であり、他方サンプルNo. 3では、水との接触角が低く、著しい親水性であった。

【0157】製版後の画質は、サンプルNo. 2が非常に良好で鮮明なものであり、またサンプルNo. 1は、細線・細文字の再現性が良好であった。即ち、画像受理層に隣接する支持体アンダー層表面の平滑性が高いほど、製版画質が良好となることを示している。しかし、サンプルNo. 3は、細線・細文字等に画像の滲みの発生が著しかった。このことは、疎水性の大きな画像受理層表面と、親油性インクとの親和性の大きさが影響しているものと推定される。

【0158】不感脂化処理して印刷版としたサンプルNo. 1とNo. 2は、非画像部の不感脂化も十分で印刷インクの付着による地汚れは認められず2000枚以上の耐刷枚数が得られた。他方No. 3は、印刷物の耐刷性が著しく不良となった。

【0159】更に、各版を印刷版としてオフセット印刷

〈アンダー層用塗料〉

・シリカゲル	10重量部
・SBRラテックス(50wt%水分散液、Tg25℃)	92重量部
・クレー(45wt%水分散液)	110重量部
・メラミン(80wt%水溶液)	5重量部
・水	191重量部

さらに、基体の他方の面に下記の組成のバックコート層用塗料をワイヤーバーを用いて塗布して、乾燥塗布量12g/m²のバックコート層を設けた後、バックコート層の

〈バックコート層用塗料〉

・カオリン(50%水分散液)

した印刷物の画質は、サンプルNo. 1およびサンプルNo. 2は各々製版画質と同等レベルを再現し、かつこの様なものが2000枚得られた。他方サンプルNo. 3は画像が滲み、刷り込むと50枚程で、画像の欠落を生じた。また、本発明の印刷版は、色インクの種類にかかわらず、いずれの場合も2000枚以上の地汚れのない鮮明な画像の印刷物が得られた。

【0160】さらに、本発明の印刷版を用いて印刷を行った後、通常の操作のまま、つぎにPS版を用いて印刷したところ、何の問題も生じなかった。すなわち、同一印刷機をPS版などの他の平板印刷機と容易に共用できることが確認された。

【0161】実施例2

〈耐水性支持体の作成〉基体として秤量100g/m²の上質紙を用い、基体の一方の面に下記組成のアンダー層用塗料をワイヤーバーを用いて塗布して、乾燥塗布量10g/m²のアンダー層を設けた。アンダー層表面の平滑度は150秒/10ccであり、カレンダー処理により平滑度を1500(秒/10cc)に調製した。

【0162】

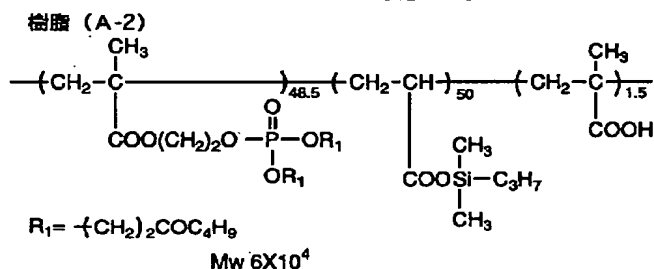
平滑度が50(秒/10cc)程度になるようにカレンダー条件を設定してカレンダー処理を行なった。

【0163】

200部

- ・ポリビニルアルコール水溶液(10%) 60部
 - ・SBRラテックス(固形分49%、Tg 0℃) 100部
 - ・メラミン樹脂初期縮合物 5部
- (固形分80%、スミレッツレジンSR-613)

〈平版印刷用原版の作成〉酸化チタン80g、シリカゲル20g、下記構造の樹脂(A-2)21gおよびトルエン180gの混合物を、ホモジナイザーを用いて回転数 1×10^4 rpmで8分間分散した後、この分散物に無水ピロメリット酸0.3gおよびアセチルアセトンジルコニウム塩0.01gを加えてさらに回転数 1×10^3 rpmで1分間分散した。



【0166】この印刷原版を、実施例1と同様にして製版した後、下記内容の不感脂化処理液E-2で処理して

- ・不感脂化処理液(E-2)

PS版処理剤(DP-4富士写真フイルム(株)製)

ベンジルアルコール

N-プロピルエタノールアミン

を蒸留水で希釈し、全量を1リットルにしたもの(pH12.4)

得られた印刷物は、実施例1のサンプルNo. 2と同様に非画像部の汚れのない鮮明な画質のものであり、このようなものが2000枚以上得られ、印刷画像、耐刷性がともに優れることがわかった。

【0168】実施例3

〈耐水性支持体の作成〉秤量95g/m²の上質紙の両面にエチレン-アクリル酸メチル-アクリル酸共重合体(モル比65:30:5)の水性ラテックスを乾燥塗布量が0.2g/m²となるように塗布・乾燥したのち、この基体の片面に密度0.920g/cc、メルトインデックス5.0g/10分の低密度ポリエチレン70%、密度0.95

〈バックコート層用塗料〉

- ・クレー(50%水分散液) 200重量部
- ・酸化澱粉(20%水溶液) 40重量部
- ・SBRラテックス(固形分49%、Tg 10℃) 150重量部
- ・メラミン樹脂初期縮合物 10重量部

(固形分80%、スミレッツレジンSR-613)

次いで、ポリエチレン層の表面を5KVA・sec/m²の条件でコロナ放電処理し、この上に下記組成の画像受理層用塗布液を塗布、乾燥して画像受理層を設けた。

【0171】〈平版印刷用原版の作成〉酸化チタン100g、下記構造の樹脂(A-3)20g、下記構造の樹

【0164】この分散物を、上記の耐水性支持体上にワイヤーバーを用いて塗布量15g/m²となるように、塗布し、110℃で20分間加熱し、さらに140℃で1時間加熱して、表面平滑度240(秒/10cc)の平版印刷用原版を作成した。

【0165】

【化15】

印刷版とし、オフセット印刷を行なった。

【0167】

120g

50g

30g

0g/cc、メルトインデックス8.0g/10分の高密度ポリエチレン1.5%および導電性カーボン15%を熔融混練したペレットを用いて押出し法により、25μmの厚さでラミネートして均一なポリエチレン層(表面抵抗率 $6 \times 10^9 \Omega$)を設けた。次にカレンダー処理により平滑度を2000(秒/10cc)に調整した。

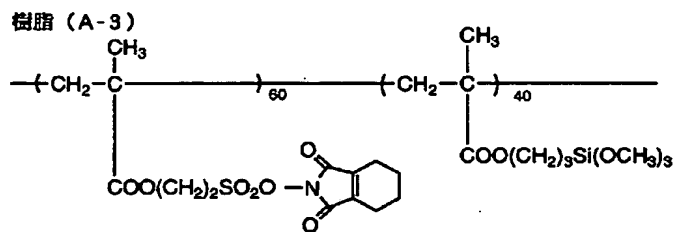
【0169】さらに基体の他方の面に下記組成のバックコート層用塗料ワイヤーバーを用いて塗布し、乾燥塗布量20g/m²のバックコート層(表面抵抗率 $8 \times 10^7 \Omega$)を設けた後、バックコート層の平滑度が450(秒/10cc)になるようにカレンダー条件を設定してカレンダー処理を行なった。

【0170】

脂(B-1)3gおよびトルエン155gの混合物を湿式分散機ケディミルを用いて回転数 1×10^4 rpmで20分間分散した。

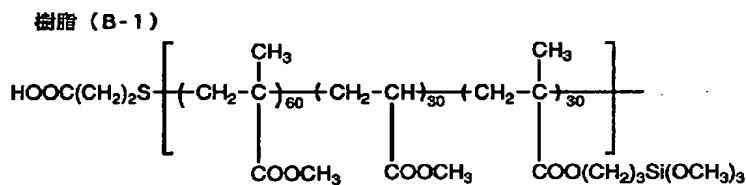
【0172】

【化16】

Mw 7×10^4

【0173】

【化17】

Mw 9×10^3

【0174】この分散物を、上記の耐水性支持体上にワイヤーバーを用いて塗布量 1.4 g/m^2 となるように塗布し、指触乾燥した後、温度 50°C 、湿度 $80\% \text{RH}$ の条件下に3日間放置し膜硬化を行った。得られた平板印刷用原版の表面平滑度は 180 (秒/10cc) であった。

【0175】この印刷原版を、実施例1と同様にして、製版し不感脂化処理して印刷版とし、オフセット印刷を行なった。

【0176】得られた印刷物は、実施例1のサンプルNo. 2と同様に、非画像部の汚れない鮮明な画質のものであり、このようなものが2000枚以上得られ、印刷画像、耐刷性が共に優れていることがわかった。

【0177】実施例4ないし8

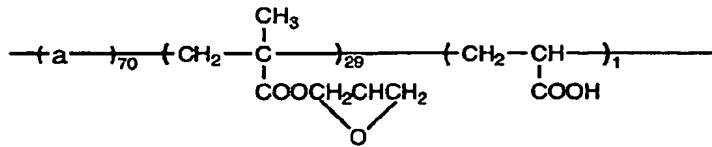
〈平板印刷用原版の作成〉酸化チタン 100 g 、下記表

2の樹脂 (A (A-4~8)) 20 g およびトルエン 150 g の混合物を、ホモジナイザーを用いて回転数 $1 \times 10^4 \text{ rpm}$ で10分間分散した後、この分散物に無水フタル酸 0.25 g およびフタル酸 0.03 g を加えてさらに回転数 $1 \times 10^3 \text{ rpm}$ で30分間分散した。

【0178】得られた各分散物は、実施例2に用いたものと同じ耐水性支持体上に、ワイヤーバーを用いて塗布量 1.5 g/m^2 となるように塗布し、指触乾燥した後、さらに 140°C で1時間加熱した。得られた各印刷用原版の表面平滑度は $200 \sim 250$ (秒/10cc) の範囲内であった。

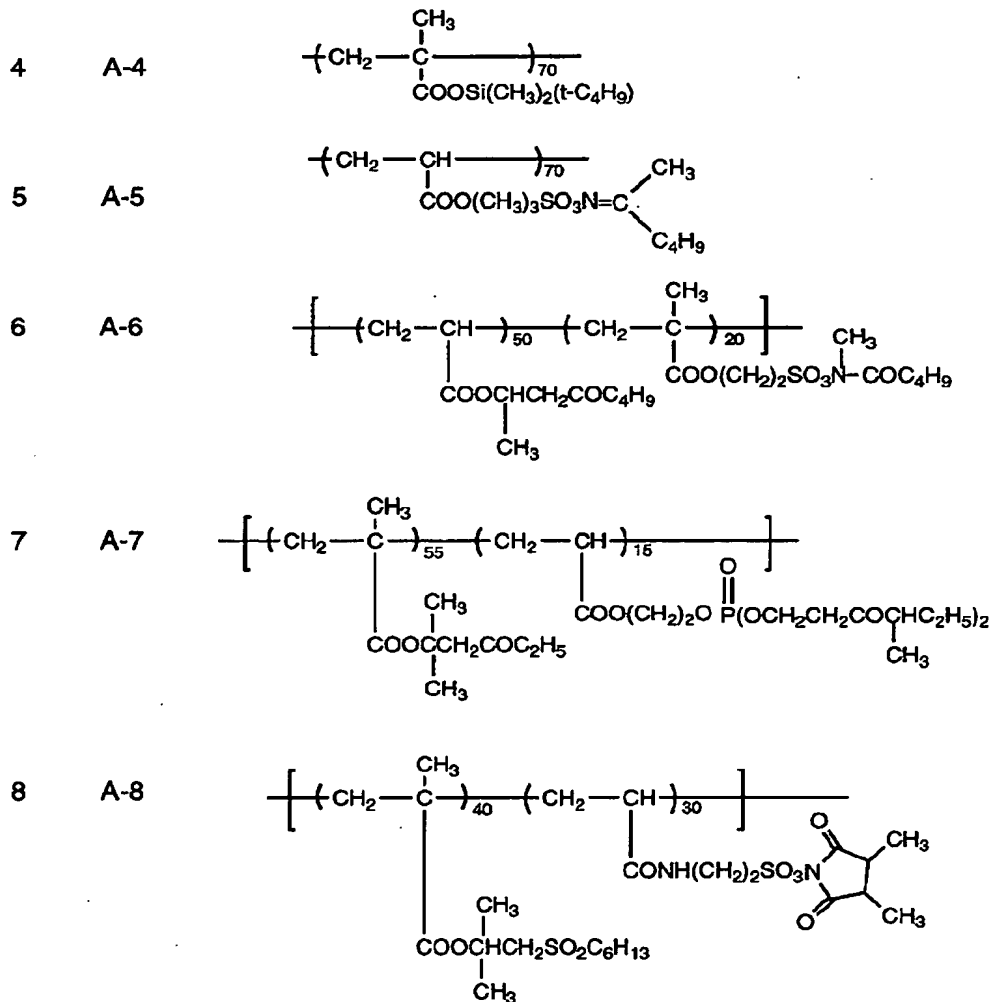
【0179】

【表2】



実施例 樹脂[A]

樹脂[A]の共重合成分(a)

樹脂(A-4)～(A-8)のMw:6X10⁴～8X10⁴の範囲

【0180】これらの印刷原版を、実施例1と同様にして、製版し不感脂化处理して印刷版とし、オフセット印刷を行なった。

【0181】得られた印刷物は、実施例1のサンプルNo. 2と同様に非画像部の汚れのない鮮明な画質のものであり、このようなものが2000枚以上得られ、印刷画像、耐刷性がともに優れることがわかった。

【0182】実施例9～12

〈平版印刷版の作成〉前記実施例で作成した印刷原版を用いて、不感脂化处理を下記のようにして操作して平版印刷版を作成した。すなわち、下記表3に示した求核性化合物0.2モル、有機化合物30g およびニューコールB4SN（日本乳化剤（株）製）2g に蒸留水を加え1リットルとした後、pHを12.5に調整して各処理液とした。各印刷原版を各処理液中に温度35℃で20秒間浸漬し、ゆるくこすりながら不感脂化处理を行った。

得られた印刷版を用い実施例1と同様の印刷条件で印刷したところ実施例1の場合と同様の良好な結果が得られた。

【0183】

【表3】

表 3

実施例	印刷原版	求核性化合物	有機化合物
9	実施例5の印刷原版	亜硫酸ナトリウム	N,N-ジメチルアミン
10	実施例6の印刷原版	チオサリチル酸	ベンジアルコール
11	実施例8の印刷原版	システイン	N-メチルアミン
12	実施例7の印刷原版	チオ硫酸ナトリウム	ポリビニルアルコール

【0184】

【発明の効果】本発明によれば、鮮明な画像の印刷物が得られ、かつ耐刷性に優れた印刷版を作成することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明に用いる装置系の一例を示す概略構成図である。

【図2】本発明に用いるインクジェット記録装置の要部を示す概略構成図である。

【図3】本発明に用いるインクジェット記録装置のヘッド部を示す概略構成図である。

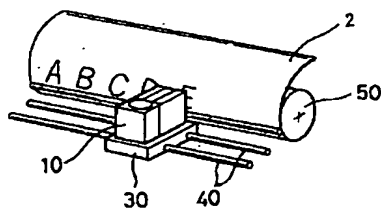
【図4】本発明に用いるインクジェット記録装置のヘッド部のインクジェットヘッドを説明するための概略構成図である。

【符号の説明】

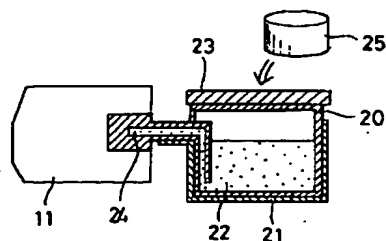
- 1 インクジェット記録装置
- 2 マスター
- 3 コンピューター

- 4 パス
- 10 ヘッド部
- 11 インクジェットヘッド
- 12 ノズル
- 13 圧力室
- 14 圧電素子
- 15 共通インク口
- 15a インク供給室
- 20 インクタンク
- 21、21a 発熱抵抗体
- 21b 電極
- 22 溶融インク
- 23 タンクキャップ
- 24 インク供給路
- 25 固体インク
- 40 ガイド
- 50 プラテン

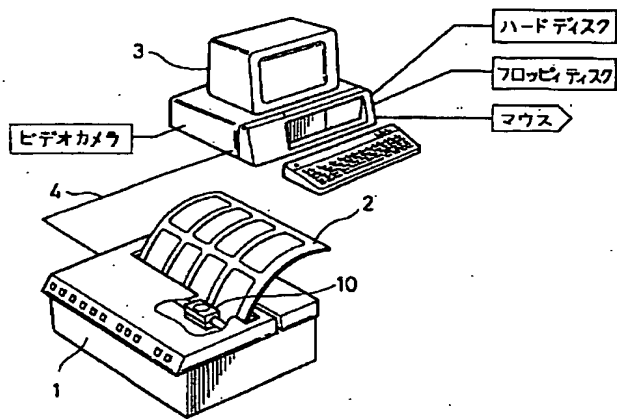
【図2】



【図3】



【図1】



【図4】

